Druckfestigkeit und chemische Konstitution bei aromatischen Zweistoffsystemen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Ernst Leugger
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Hugo Berchten
1941

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0109

Druckfestigkeit und chemische Konstitution bei aromatischen Zweistoffsystemen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Ernst Leugger
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Hugo Berchten
1941

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *Dr. W. Kuhn* und *Dr. F. Bürki.*

Basel, den 29. April 1941.

Prof. Dr. W. Kuhn
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 5

Experimenteller Teil 7

Theoretischer Teil 15

System Naphtalin-p-Toluidin 20

System Naphtalin-Benzoesäure 22

System Naphtalin-Pikrinsäure 24

System Naphtalin-β-Naphtylamin 26

Vergleich zwischen Metall- und Nichtmetallsystemen . . 28

Zusammenfassung 34

Druckfestigkeit und chemische Konstitution bei aromatischen Zweistoffsystemen.

Einleitung.

Mit den Zusammenhängen zwischen Konstitution und Schmelzdiagrammen organischer Zweistoffsysteme haben sich R. Kremann und seine Mitarbeiter in sehr eingehender Weise beschäftigt, worüber bezüglich der bis 1904 erschienenen Arbeiten, sowie über die ältere Literatur die Monographie von R. Kremann „Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen" in umfassender Weise orientiert. Bemerkenswert ist die große Analogie der Schmelzdiagramme binärer organischer Systeme mit den Ergebnissen der thermischen Analyse der Zweistofflegierungen. Bezüglich der neueren Arbeiten über Schmelzdiagramme binärer organischer Systeme sei auf die Literatur-Zusammenstellungen im Landolt-Börnstein besonders hingewiesen.

Eine in unserem Institut durchgeführte einschlägige Arbeit von A. L. Bernoulli und A. Sarasin [1]) untersuchte an Hand der erstmals bestimmten Schmelzdiagramme der Zweistoffsysteme

Naphtalin-Benzoesäure,
Naphtalin-Benzoesäurephenylester,
Naphtalin-Salicylsäure,
Naphtalin-Benzoin,
Naphtalin-Benzil und
Naphtalin-Benzylsäure

die durch den Eintritt elektropositiver und negativer Substituenten bewirkten Verlagerungen der eutektischen Punkte, sowie die molaren Schmelzpunktdepressionen, wobei sich auch für hochkonzentrierte Schmelzen wider Erwarten die Gültigkeit der Raoult-vant Hoff'schen Gesetze ergab. Eine anschließende Arbeit von A. L. Bernoulli und Paul Lotter [2]) untersuchte die Isomerieeffekte und das Auftreten chemischer Verbindungen im Schmelzdiagramm aromatischer Zweistoffsysteme, welche bei der Kombination von je einem der drei isomeren Aminophenole oder der drei isomeren Phenylendiamine auftreten, wenn sie mit Naphtalin, Phenanthren oder Anthracen als möglichst indifferenten Partner kombiniert werden.

Von mechanischen Eigenschaften ist zum Studium der Konstitution von Schmelzen von Metallegierungen parallel mit dem Studium des Schmelzdiagramms von M. Plüss [3]) erstmals in unserem Institut die Viskosität herangezogen worden. Eine Arbeit von A. L. Bernoulli und

[1]) August L. Bernoulli und Alexander Sarasin, Helv. **13,** 511 (1930).
[2]) August L. Bernoulli und Paul Lotter, Helv. **16,** 246 (1933).
[3]) M. Plüß, Z. anorg. Ch. **93,** 1 (1915).

E. A. Veillon[4]) mißt die Zähigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur bei sechs verschiedenen aromatischen Zweistoffsystemen, wobei insbesondere das Studium der Gradienten der Zähigkeit und der Dichte sich als aufschlußreich zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Konstitution und physikalischen und chemischen Eigenschaften aromatischer Systeme erwiesen hat.

Für andere mechanische Eigenschaften, insbesondere Härte, Dehnung und Druckfestigkeit liegen bei Metallegierungen zahlreiche Untersuchungen vor, welche aber unseres Wissens bis jetzt erst für die Eigenschaft der Härte als Funktion der Zusammensetzung allgemein gültige Regelmäßigkeiten ergeben haben.

Die vorliegende Arbeit soll nun eine Fortsetzung der eben erwähnten Arbeiten unseres Instituts darstellen und im Anschluß an die Untersuchungen von E. Rudolfi[5] und von A. L. Bernoulli und Alexander Sarasin[6]) versuchen, Druckfestigkeiten solcher binärer organischer Systeme zu konstatieren und sie mit dem Schmelzdiagramm zu vergleichen, und um festzustellen, ob und wie die Mischungsverhältnisse und die Konstitution solcher binärer nichtmetallischer Systeme die Druckfestigkeiten, falls solche vorhanden sind, beeinflussen.

Unter Druckfestigkeit verstehen wir die Spannung, bei der ein Körper durch Zerdrücken zerstört wird. Sie wird ausgedrückt in kg/cm^2.

Zur Untersuchung gelangten folgende Systeme:

1. Naphtalin-p-Toluidin
2. Naphtalin-Benzoesäure
3. Naphtalin-Pikrinsäure
4. Naphtalin-β-Naphtylamin.

Das Schmelzdiagramm Naphtalin-p-Toluidin haben wir nochmals aufgenommen und mit den Resultaten von E. Rudolfi verglichen und konstatiert, daß unsere gefundenen Schmelzpunkte mit denen Rudolfi's, teilweise ganz kleine Abweichungen ausgenommen, übereinstimmen.

Das Schmelzdiagramm von Naphtalin-Benzoesäure haben wir der Arbeit von A. L. Bernoulli und Alexander Sarasin[7]) entnommen und diejenigen von Naphtalin-Pikrinsäure und Naphtalin-β-Naphtylamin aus Arbeiten von E. Rudolfi[8]).

Wir haben diese Systeme gewählt, um Vertreter von Systemen ohne chemische Verbindungen, einen Vertreter eines Systems mit einer chemischen Verbindung und einen Vertreter eines Systems mit einer Mischkristallreihe zu haben. Bei Naphtalin-p-Toluidin, wie auch bei Naphtalin-Benzoesäure finden keine, oder bei ersterem sehr wahrscheinlich nur in sehr beschränktem Maße, Verbindungen statt, während beim System Naphtalin-Pikrinsäure eine Verbindung auftritt und Naphtalin und β-Naphtylamin miteinander eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden.

[4]) August L. Bernoulli und Emmanuel A. Veillon, Helv. **15,** 810 (1932).
[5]) E. Rudolfi, Z. physikal. Ch. **66,** 705 (1909).
[6]) August L. Bernoulli und Alexander Sarasin, Helv. **13,** 511 (1930).
[7]) August L. Bernoulli und Alexander Sarasin, Helv. **13,** 511 (1930).
[8]) E. Rudolfi, Z. physikal. Ch. **66,** 705 (1909).

Experimenteller Teil.

Es wurden nur reinste Präparate von der Firma Schering-Kahlbaum verwendet. Die Substanzen wurden in ihrer käuflichen Form, je nach prozentualer Zusammensetzung der jeweiligen Schmelze, in Bechergläser eingewogen, nach der Einwage vorsichtig durchgeschüttelt und dann zum Schmelzen gebracht. Um die Schmelze nicht zu sehr zu überhitzen, wurde das Becherglas im Trockenschrank, dessen Temperatur auf den Schmelzpunkt des jeweiligen Gemisches eingestellt wurde, erwärmt und das Gemisch so zum Schmelzen gebracht.

Als Gießform wurde die in Bild 1 wiedergegebene als die zweckmäßigste befunden, nachdem verschiedene Versuche mit anderen Formen nicht befriedigten.

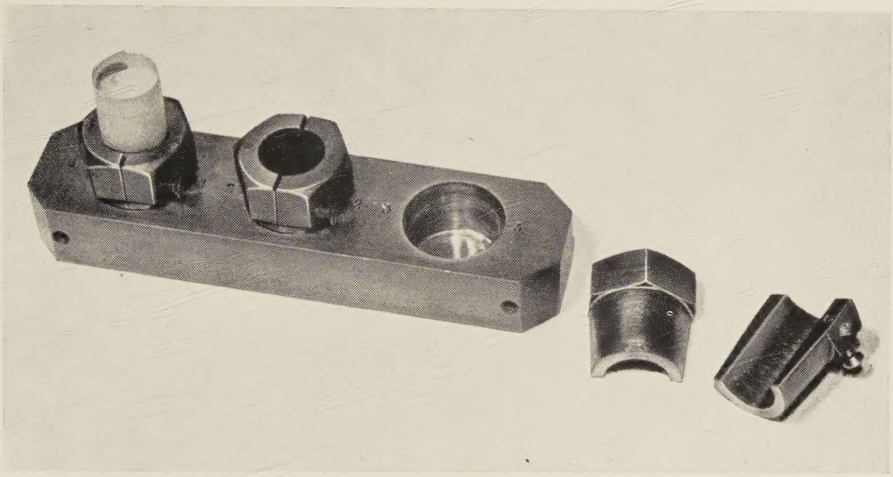


Bild 1

Die Gießform besteht aus einem Messingblock mit drei konischen Ausbohrungen, in welche je ein Einsatz mit zylindrischer Ausbohrung genau eingepaßt wurde. Die Einsätze sind in der Mitte längs durchgeschnitten, um die Gußkörper durch Oeffnen der Form unbeschädigt herausnehmen zu können.

Der Durchmesser der zylindrischen Bohrung der Einsätze beträgt 17 mm, die Höhe der Einsätze 34 mm. Die Höhe muß so gewählt werden, weil die Schmelze beim Erstarren schwindet und an der Oberfläche einen Krater bildet. Vor dem Gießen werden die Gießformen mit Pergamentmanschetten versehen, um ein Ankleben der Gußkörper an den Messingwänden zu verhindern.

Dem Gießen selbst muß besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden, um schöne, einheitlich kristallisierte, kompakte Gußkörper zu erhalten. Nach unseren Erfahrungen wird die Form zweckmäßig im gleichen Trockenschrank wie die zu schmelzende Substanz bis zum Schmelzpunkt des Gemisches erwärmt; ist die Schmelze gußfertig, wird

sie rasch in die erwärmte Form gegossen und die Form hiernach zum Abschrecken auf Eis gestellt; die Schmelze beginnt an den Wänden sofort zu erstarren und ist nach ein bis zwei Minuten auch im Innern vollständig erstarrt. Bis zum vollständigen Erstarren der Schmelze ist es zweckmäßig mit einem dünnen Glasstab ständig umzurühren, um Lufteinschlüsse zu vermeiden. Nach dem Erstarren läßt man einige Stunden stehen, nimmt dann die gegossenen Körper aus der Form und bringt sie in eine andere, verschraubbare von 17 mm Bohrung und 17 mm Höhe. Hier werden die Gußzylinder in der Formhöhe durchgesägt und die Schnittflächen mit einer Feile ausgeglichen. Nach Entfernung der Pergamentumhüllung sind die Gußkörper zur Bestimmung der Druckfestigkeiten bereit. Die Höhe und der Durchmesser wurden jeweils mit dem Mikrometer nachgemessen.

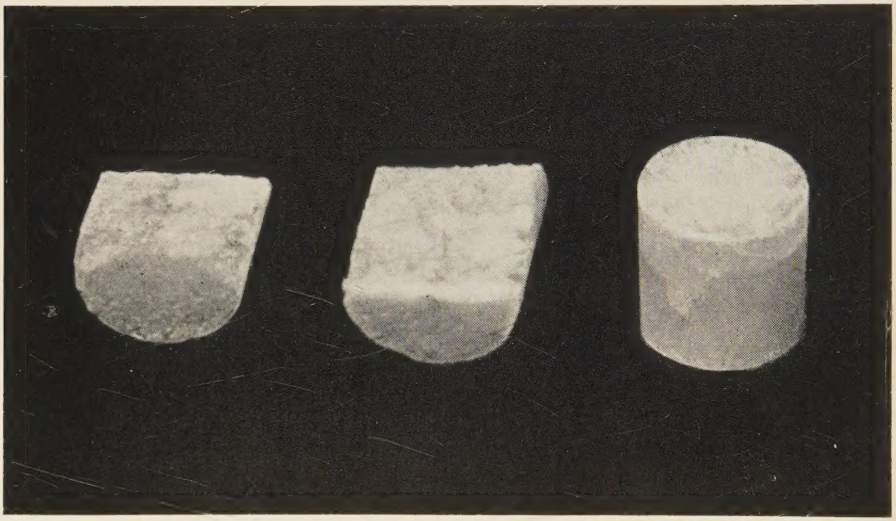


Bild 2

In Bild 2 ist ein nach eben beschriebener Weise hergestellter Gußzylinder veranschaulicht. Ein zweiter ist längs durchgeschnitten und zeigt den kompakten Bau der Kristallstruktur. Die kleinen Unebenheiten, die im Bilde sichtbar werden, rühren vom Durchschneiden her.

Die Druckfestigkeiten wurden auf einer Präzisionsdruckmaschine, Pendeldynamometer, welche am Institut von Herrn Eglin konstruiert wurde, gemessen; Bild 3, 4 und 5.

Die Gußzylinder werden in die Druckfestigkeitsmaschine so eingespannt, daß die beiden Teller (im Bild durch weiße Punkte und Linien bezeichnet), zwischen denen der Zylinder ruht, auf der ganzen oberen und unteren Fläche des Gußkörpers gut aufliegen. Es ist deshalb sehr wichtig, daß die Zylinder schön parallel durchgesägt werden. Ist das Einspannen in eben beschriebener Weise erfolgt, wird durch Einschalten des Motors der gegossene Körper dem Druck ausgesetzt und

zwar so lange, bis der Zylinder zerfällt. Am Stand des Schleppzeigers kann nun sogleich auf der Skala die Druckfestigkeit in kg abgelesen werden.

Der Druckapparat ist aber auch für Aufnahmen von Druckfestigkeitsdiagrammen eingerichtet, auf welchen der Verlauf des Druckeinflusses auf die Gußzylinder in bezug auf die Dehnung besonders schön beobachtet werden kann.

Bild 3

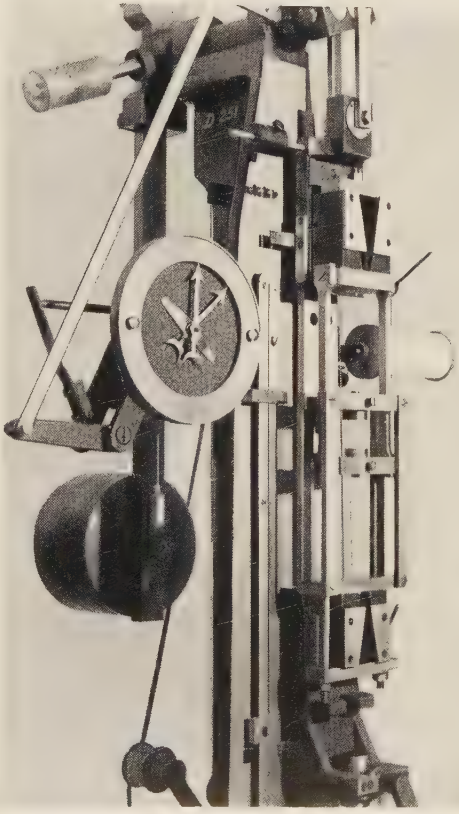


Bild 4

Die festen Körper sind nicht absolut starr, denn jede Spannung im Material bringt auch eine Form- oder Gestaltsveränderung hervor. Unter Dehnbarkeit eines Körpers verstehen wir deshalb die durch das Zusammendrücken desselben vor dessen Zerstörung entstehende Gestaltsveränderung. Wir können eine elastische Gestaltsveränderung und eine bleibende Gestaltsveränderung unterscheiden; bei der ersteren setzt der Körper der Gestaltsveränderung einen dauernden Widerstand entgegen und geht beim Nachlassen des Druckes wieder in seine normale

Form zurück, während bei der letzteren der Widerstand nur einmal zu überwinden ist und der Körper ohne vorhergehende merkliche Gestaltsveränderung zerbricht. Die elastische Gestaltsveränderung geht bei einer gewissen Spannung — bei der Elastizitätsgrenze — in die dauernde Veränderung über; die dauernde Gestaltsveränderung aber findet ihre Grenze beim Zerfallen des Körpers in der Festigkeit. Die Eigenschaften der Gestaltsveränderung sind hauptsächlich durch die Lagerung der Moleküle bedingt.

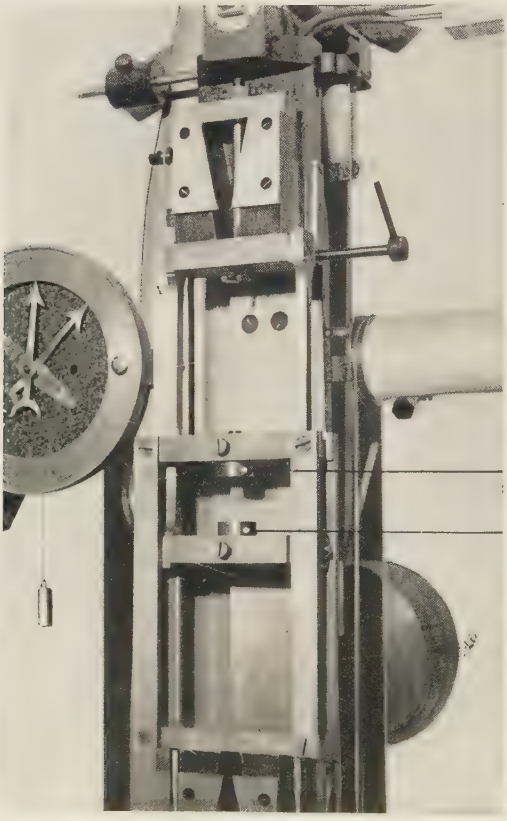


Bild 5

Wie die aufgenommenen Druckdiagramme der von uns untersuchten Körper zeigen, konnten wir bei unseren Druckfestigkeitsversuchen keine Gestaltsveränderung, also keine Dehnung konstatieren.

Als Beispiele mögen hier die Druckdiagramme von verschiedenen Naphtalin-p-Toluidin-, Benzoesäure-, Pikrinsäure-, β-Naphtylamin-Gußzylindern dienen.

I. Fig. 1 100 % p-Toluidin
Fig. 2 100 % Naphtalin

II. Fig. 3 80 % Naphtalin - 20 % p-Toluidin
Fig. 4 60 % Naphtalin - 40 % p-Toluidin

III. Fig. 5 100 % Benzoesäure
Fig. 6 100 % Pikrinsäure
Fig. 7 100 % β-Naphtylamin

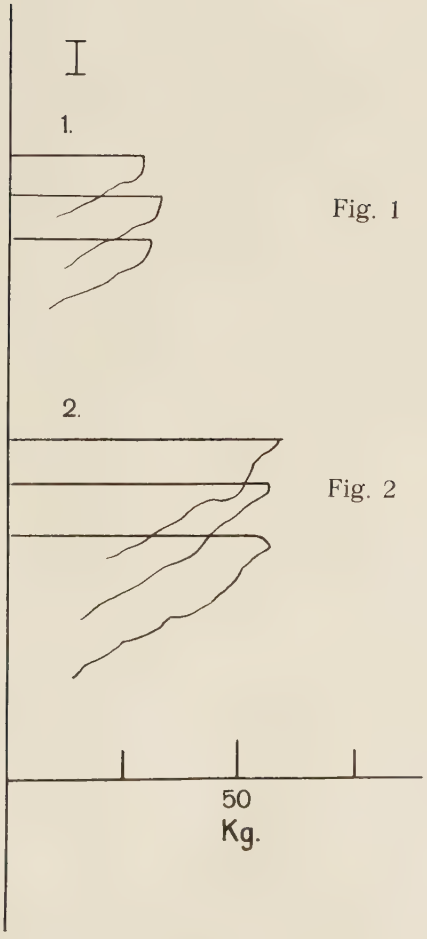


Fig. 1

Fig. 2

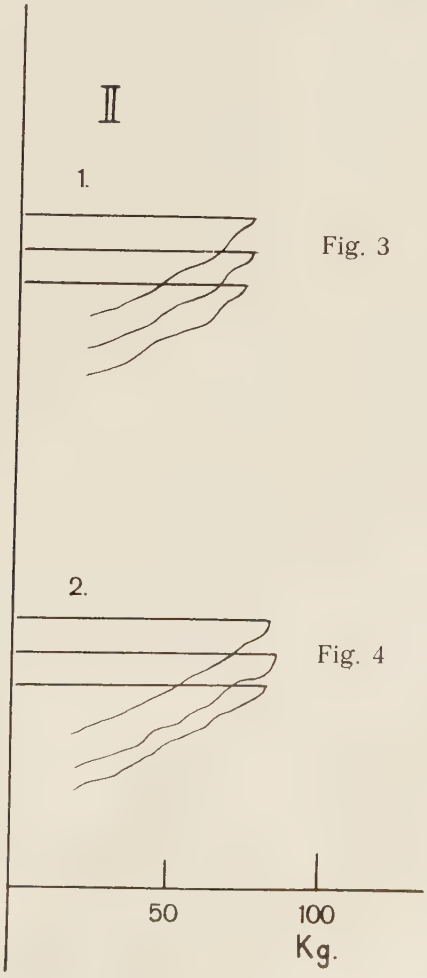


Fig. 3

Fig. 4

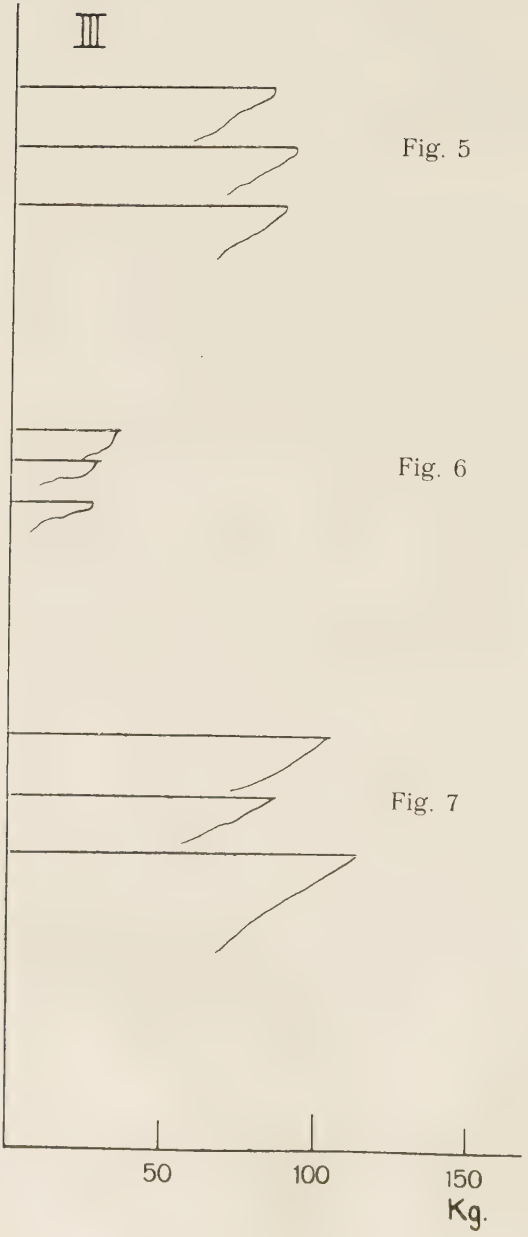


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Wir sehen hieraus deutlich, daß die Gußkörper ohne sich zu dehnen bis zum maximalen Druck aushielten und dann plötzlich zusammenfielen, wie das plötzliche Abreißen des registrierten wagrechten Striches zeigt. Hätten sich die Körper gedehnt, so würde der registrierte Strich je nach der Dehnung in leichter oder stärker gekrümmtem Bogen abwärts verlaufen, wie Fig. 8 Diagramm eines Fehlgußes von 100 % Naphtalin deutlich zeigt.

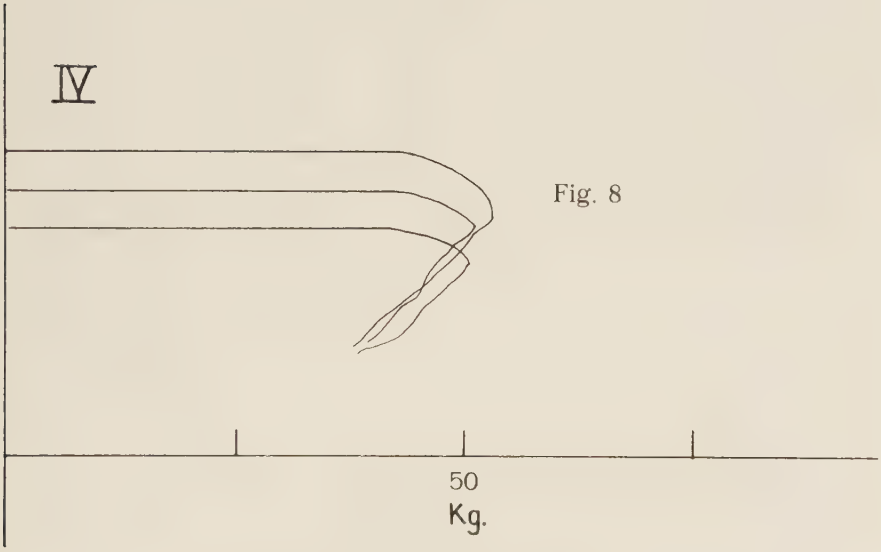


Fig. 8

Wenn wir von Fehlgüssen sprechen, verstehen wir darunter Gußkörper, bei denen die kompakte Kristallstruktur durch Lufteinschlüsse gestört ist. Beim Durchschneiden solcher Fehlgußkörper beobachteten wir kleine Luftkanäle, die hauptsächlich längs durch den Körper verliefen. Bild 6 zeigt uns die Aufnahme eines solchen Fehlgusses.

Die von uns in den Druckfestigkeitstabellen angegebenen Zahlen sind die Mittelwerte von mindestens 9 (3 · 3 Gußzylinder) Druckfestigkeitsbestimmungen.

Die Druckfestigkeiten wurden bei allen Systemen ca. 10 Stunden nach dem Gießen bestimmt.

Gußzylinder, die wir vor dem Zerdrücken vier Monate stehen ließen, zeigten eine wesentliche Verschlechterung der Druckfestigkeiten, zumal auch das Volumen der Körper durch Verdampfen vermindert worden war.

Bild 6

Theoretischer Teil.

Bevor wir zur Betrachtung der von uns behandelten Systeme übergehen, wollen wir, da wir unsere Schmelzdiagramme nach den verschiedenen Typen von Roozeboom unterschieden haben, kurz diese Zustandsbilder, wie sie Roozeboom eingeteilt hat und die in unseren Systemen vorkommen, erklären.

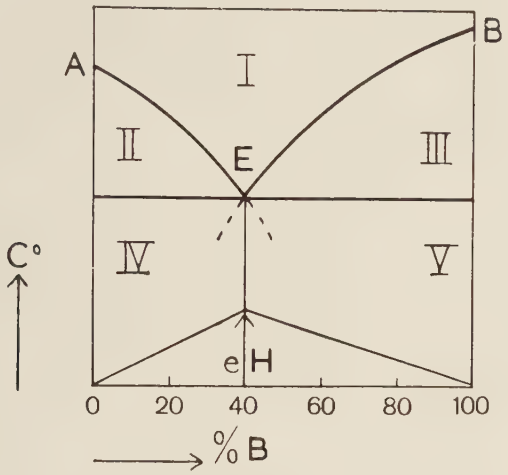


Fig. 9

Fig. 9. Wir betrachten hier den allgemeinen Fall eines Zustandsschaubildes mit vollkommener Löslichkeit der Komponenten im flüssigen Zustand, mit gänzlicher Unlöslichkeit im festen Gebiet; ein Erstarrungsbild, das Roozeboom als Typus Va bezeichnet hat.

I enthält die homogene Schmelze aus flüssigem A und B, je nach dem Mischungsverhältnis; längs des Kurvenastes A–E scheiden sich A-Kristalle bei der Abkühlung aus und ebenso finden wir nach E–B die Abscheidung von B-Kristallen. E ist der eutektische Punkt, der die tiefste Schmelzpunktserniedrigung der Mischung zwischen A und B angibt.

In

II finden wir die ausgeschiedenen A-Kristalle in dem Rest der noch flüssigen Schmelze und in

III ebenso B-Kristalle neben Schmelze. Unter der eutektischen Horizontalen ist das Gebiet der vollständig erstarrten Schmelzen, und zwar in

IV finden wir A-Kristalle in festem Eutektikum eingelagert, in

V dagegen B-Kristalle in Eutektikum.

Bei der Konzentration 40 % B liegt gerade die eutektische Zusammensetzung, und solche Schmelzen enthalten im erstarrten Zustand nur Eutektikum. Die eutektischen Haltezeiten (e. H.) sind als Pfeilhöhen jeweils auf der Basis (Konzentrationsachse) aufgetragen und zeigen bei 40 % B einen Höchstwert.

Wir sehen hier deutlich die Wirkung der Gefrierpunktserniedrigung, denn ein steigender Zusatz von Stoff B zu Stoff A und umgekehrt von A zu B, bewirkt eine Erniedrigung der ersten Kristallausscheidungen aus der Schmelze. Verfolgen wir jeweils den Verlauf von den reinen Stoffen A und B ausgehend, so finden wir den eutektischen Punkt immer an derselben Stelle, wie dies der Schnittpunkt der Linien A–E und B—E zum Ausdruck bringt.

Als Verkörperung dieses Typus Va nach Roozeboom können wir sowohl das System Naphtalin-p-Toluidin, als auch das System Naphtalin-Benzoesäure betrachten. Bei Naphtalin-p-Toluidin allerdings nur dann, wenn wir wie schon früher erwähnt, die Möglichkeit einer Mischkristallbildung vernachlässigen, was wir glauben tun zu dürfen, da die Druckfestigkeitskurve im fraglichen Gebiet keine Abweichungen zeigt.

Das System Naphtalin-Benzoesäure folgt genau dem Typus Va nach Roozeboom.

Metallische Systeme, die diesen Typus zeigen, sind beispielsweise Ag—As; Ag—Pb; Al—Sn; Pb—Sb.

Tritt in einer Zweistofflegierung eine chemische Verbindung auf, die, ohne sich zu zersetzen, schmelzbar ist und keine polymorphe Umwandlung im betrachteten Temperaturgebiet erleidet, so können wir ähnliche Erstarrungsschaubilder finden. Voraussetzung ist dabei, daß die Verbindung im flüssigen Zustande mit den Komponenten eine homogene Schmelze bildet, im festen Zustande jedoch vollständig darin unlöslich ist.

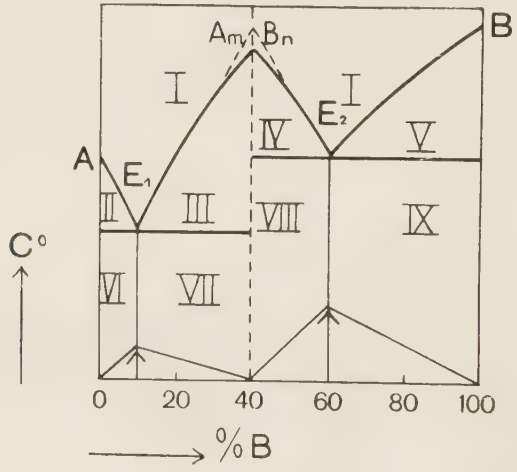


Fig. 10

Fig. 10. Das Zustandsschaubild stellt dann lediglich eine Wiederholung des Typus Va dar, bei dem die Verbindung, die wir allgemein Am Bn nennen wollen, einmal an die Stelle von B, dann an die Stelle von A tritt.

Obenstehendes Erstarrungsbild können wir durch die gestrichelte Vertikale durch Am-Bn in zwei einzelne Diagramme zerlegt denken, von denen jedes dem Typus Va folgt.

In den neun Zustandsfeldern sind enthalten:

I Homogene Schmelze
II A-Kristalle in restlicher Schmelze (E 1)
III Am-Bn-Kristalle in restlicher Schmelze (E 1)
IV Am-Bn-Kristalle in restlicher Schmelze (E 2)
V B-Kristalle in restlicher Schmelze (E 2)
VI A-Kristalle in erstarrtem Eutektikum E 1
VII Am-Bn-Kristalle in erstarrtem Eutektikum E 1
VIII Am-Bn-Kristalle in erstarrtem Eutektikum E 2
IX B-Kristalle in erstarrtem Eutektikum E 2.

Dieses Erstarrungsbild ist in unserem System Naphtalin-Pikrinsäure verkörpert.

Ganz andere Erstarrungsverhältnisse finden wir bei binären Schmelzen, wenn die Mischbarkeit ganz oder teilweise im erstarrten Zustande möglich ist.

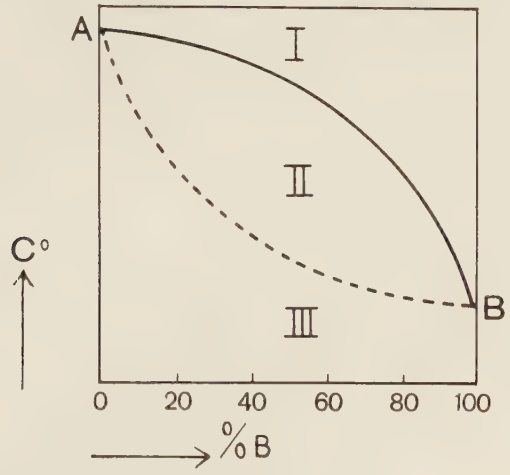


Fig. 11

Fig. 11. Wir betrachten hier in obenstehender Figur den Fall, bei dem auch im festen Zustand vollkommene Mischbarkeit der Komponenten bestehen bleibt. Es ist der Erstarrungstypus I nach Roozeboom, der eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen derselben Art darstellt. Die Abkühlungskurven solcher Schmelzen weisen keine Haltepunkte mehr auf, dagegen finden wir Gebiete verzögerter Abkühlungsgeschwindigkeit, in welchen sich die Abscheidung der Mischkristalle vollzieht. Man bezeichnet diese je nach der Konzentration verschieden langen und bei verschiedenen Temperaturen auftretenden Gebiete langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit als „Erstarrungs- oder Kristallisationsintervalle".

Diese verzögerte Abkühlung wird durch die hier freiwerdende Kristallisationswärme bedingt. Die dabei entstehenden Kristalle enthalten die beiden Komponenten in gleichmäßiger Verteilung, weshalb sie „Mischkristalle" oder auch „feste Lösungen", weil die Löslichkeit im festen Zustand bestehen bleibt, genannt werden.

Wir finden bei solchen Mischungen keinen eutektischen Punkt.

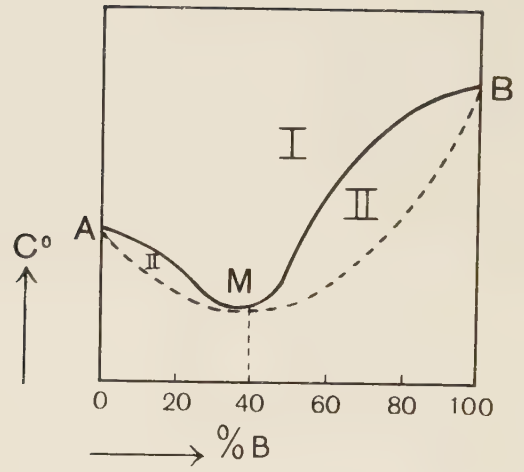


Fig. 12 (Typus II)

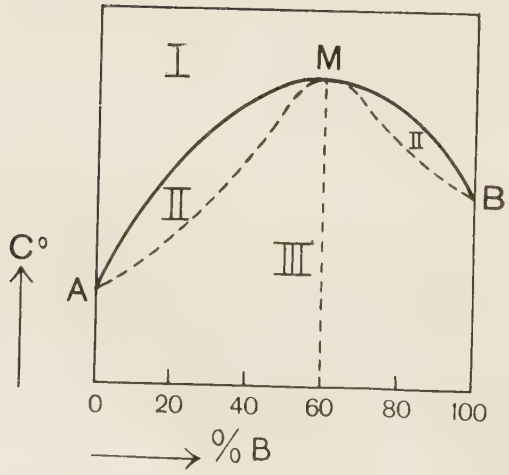


Fig. 13 (Typus III)

Die Erstarrungskurven von Mischkristallreihen können aber auch Höchst- oder Niedrigstwerte aufweisen wie Abbildungen Fig. 12 und Fig. 13 zeigen, die Roozeboom mit Typus II und Typus III kennzeichnet.

Im Falle Typus II bedingt ein steigender Zusatz von B zu A zuerst ein Ansteigen, dann vom Höchstwert ein Absteigen der Beginne der ersten Kristallausscheidung. Im Typus III treten gerade die entgegengesetzten Verhältnisse auf. Bei diesen zwei Typen besitzen alle Abkühlungskurven mit Ausnahme der Konzentrationen, bei welchen das Maximum oder Minimum auftritt, ein Erstarrungsintervall. Beim Maximum- oder Minimumpunkt dagegen finden wir auf den Abkühlungskurven je einen Haltepunkt, wie bei den reinen Metallen, oder ähnlich, wie wir ihn bei den eutektischen Legierungen kennen gelernt haben. In diesen zwei Zustandsdiagrammen gilt daher jeweils in den Gebieten II der Satz, daß durch die Kristallausscheidung nicht nur die Zusammensetzung dieser und der Schmelze geändert wird, sondern auch die Abscheidungstemperatur ständig sinkt.

Für den Erstarrungstypus II sind bisher noch keine Metallegierungen bekannt geworden; nach dem Typus III hingegen erstarren die Mangan-Kupfer- und die Mangan-Nickel-Legierungen.

Das Erstarrungsdiagramm unseres Systems Naphtalin-β-Naphtylamin folgt ebenfalls dem Typus III nach Roozeboom.

1. System Naphtalin-p-Toluidin.

Tabelle 1 (zu Fig. 14)
Schmelzpunktstabelle

Gew.-% p-Toluidin	t_1^0	t_2^0	Mol-% p-Toluidin
0	79,9	—	0
10	73,5	30,7	11,7
20	67,3	30,7	23
30	61,1	30,8	33,9
40	54,6	30,75	44,4
50	47,9	30,8	54,5
60	39,7	30,7	64,2
68	31,3	30,7	71,8
69	30,9	—	72,7
70	30,85	30,7	73,6
70,5	30,83	—	74
71	30,82	—	74,5
71,5	30,85	—	75
72	31,3	30,8	75,5
75	32,3	—	78,2
80	34,4	30,7	82,7
90	38,7	—	91,5
100	43	—	100

Tabelle 2 (zu Fig. 15)
Druckfestigkeitstabelle

Gew.-% p-Toluidin	kg./cm²	Mol-% p-Toluidin
0	26,43	0
10	29,96	11,7
20	33,92	23
30	37,00	33,9
40	40,31	44,4
50	43,61	54,5
60	48,46	64,2
68	66,52	71,8
70	102,20	73,6
71	55,07	74,5
72	54,18	75,5
75	48,90	78,2
80	39,21	82,7
85	36,42	87,1
90	29,81	91,5
95	21,74	95,8
100	14,76	100

Das Schmelzdiagramm Fig. 14 zeigt uns den Schmelzpunkt des reinen Naphtalins bei 80° C., denjenigen von p-Toluidin bei 43°; ferner ersehen wir daraus, daß die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten durch den Zusatz der anderen Komponente erniedrigt werden. Der eutektische Punkt liegt bei 71 % p-Toluidin; die Temperatur der eutektischen Kristallisation beträgt 30,8° C.

Nach Rudolfi haben wir im Kurventeil A -E bei der Abkühlung einen Ueberschuß an Naphtalin-Kristallen, während im Abschnitt B—E p-Toluidin-Kristalle vorherrschen; es ist allerdings in diesem Kurventeil wahrscheinlich, daß Naphtalin mit p-Toluidin bei ca. 85 % p-Toluidin Mischkristalle bilden kann, doch kann diese Feststellung Rudolfi's für unsere Betrachtungen vernachlässigt werden. Wir können somit das Schmelzdiagramm als Typus Va nach Roozeboom betrachten.

Bei 71 % p-Toluidin-29 % Naphtalin haben wir das Eutektikum, das heißt p-Toluidin und Naphtalin kristallisieren gemeinsam nebeneinander aus.

Vergleichen wir nun das Schmelzdiagramm mit der von uns aufgenommenen Druckfestigkeitskurve Fig. 15, so konstatieren wir eine Druckfestigkeit für reines Naphtalin von 26,4 kg cm², für reines p-Toluidin von 14,7 kg cm². Es ergibt sich weiterhin, daß die Festigkeiten der beiden reinen Komponenten durch den Zusatz der anderen Komponente erhöht werden. Beim Eutektikum haben wir die größte Festigkeit. Die Festigkeitskurve verläuft von 0 - 60 % p-Toluidin linear ansteigend von 26,4 - 48,5 kg cm² entsprechend dem Temperaturgefälle des Schmelzdiagrammes, dann aber steigt sie plötzlich beinahe senkrecht bis 102 kg cm² bei 70 % p-Toluidin, um ebenso steil wieder abzufallen bis 55 kg cm² bei 71 % p-Toluidin und um von hier weg wieder regelmäßig abfallend zu verlaufen bis 14,7 kg cm² bei 100 % p-Toluidin.

Naphtalin-p-Toluidin

Fig. 15

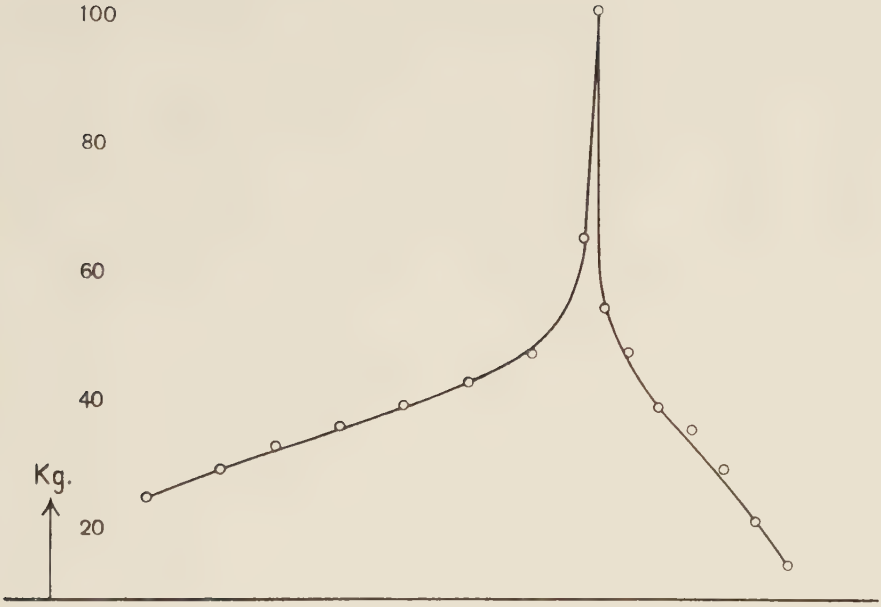
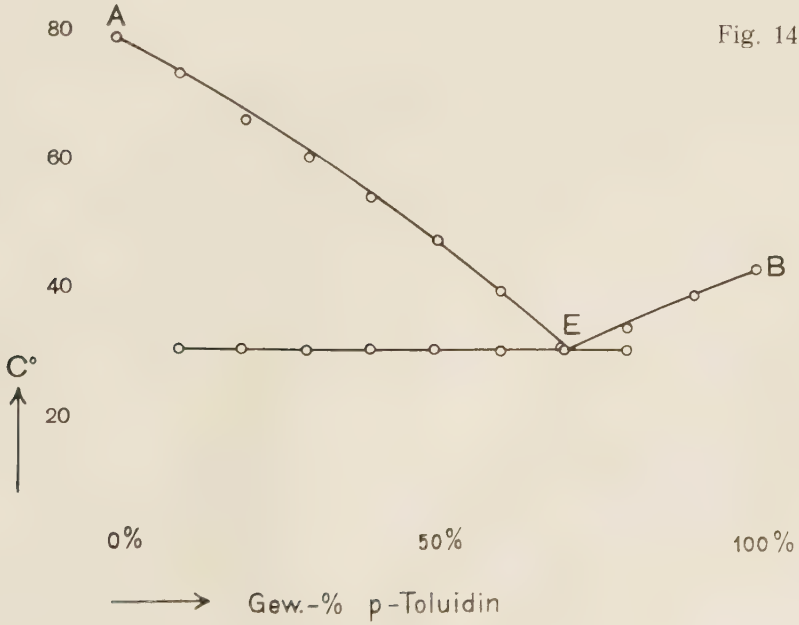


Fig. 14



2. System Naphtalin-Benzoesäure.

Tabelle 3 (zu Fig. 16)
Schmelzpunktstabelle

Gew.-% Benzoesäure	t_1^0	t_2^0	Mol-% Benzoesäure
0	79,8	—	0
10,7	76,5	68,1	11,2
19,9	73,1	68,5	20,7
30	69	68	31
33	68,3	—	34,1
35,1	68,4	—	36,2
40	73,8	68,3	41,2
55,1	88,5	68,5	56,3
70	99,5	—	71
89,8	115,1	67,35	90,2
100	122,5	—	100

Tabelle 4 (zu Fig. 17)
Druckfestigkeitstabelle

Gew.-% Benzoesäure	kg./cm²	Mol-% Benzoesäure
0	26,43	0
10	30,84	10,4
20	39,06	20,8
25	50,44	25,9
30	61,68	31
31	62,33	32
32	62,88	33,1
33	65,02	34,1
34	66,27	35,1
35	69,84	36,1
38	78,64	39,1
40	77,71	41,5
45	68,32	46,2
48	67,55	49,2
50	64,06	51,2
55	53,25	56,2
60	46,62	61,2
70	43,72	71
80	39,35	80,8
85	37,22	85,6
90	33,82	90,4
100	32,39	100

Dieses Schmelzdiagramm Fig. 16 zeigt uns den Schmelzpunkt des reinen Naphtalins bei 80° C., denjenigen der Benzoesäure bei 122,5° C Das Eutektikum liegt bei 67 % Naphtalin- 33 % Benzoesäure und die Temperatur der eutektischen Kristallisation liegt bei 68,3° C. Auch bei diesem System wird der Schmelzpunkt der reinen Komponenten durch den Zusatz der anderen Komponente erniedrigt. Dieses System Naphtalin-Benzoesäure verkörpert den Typus Va von Roozeboom.

Längs des Kurvenastes A—E scheiden sich Naphtalin-Kristalle bei der Abkühlung aus und ebenso finden wir nach E—B die Abscheidung von Benzoesäure-Kristallen. In E haben wir eutektische Zusammensetzung und solche Schmelzen enthalten im erstarrten Zustande nur Eutektikum.

Die Druckfestigkeitskurve Fig. 17 steigt von 26,4 kg/cm² des reinen Naphtalins ziemlich steil an und erreicht bei 61,5 % Naphtalin- 38,5 % Benzoesäure ihr Maximum in 80 kg/cm²; von hier fällt die Kurve ebenso steil bis 46,6 kg cm² bei 60 % Benzoesäure ab und wird von hier weg etwas flacher bis 32,4 kg cm² bei 100 % Benzoesäure. Wir konstatieren auch bei diesem System Erhöhung der Druckfestigkeit der reinen Komponenten durch den Zusatz der anderen Komponente und finden auch hier beim Eutektikum die größte Festigkeit.

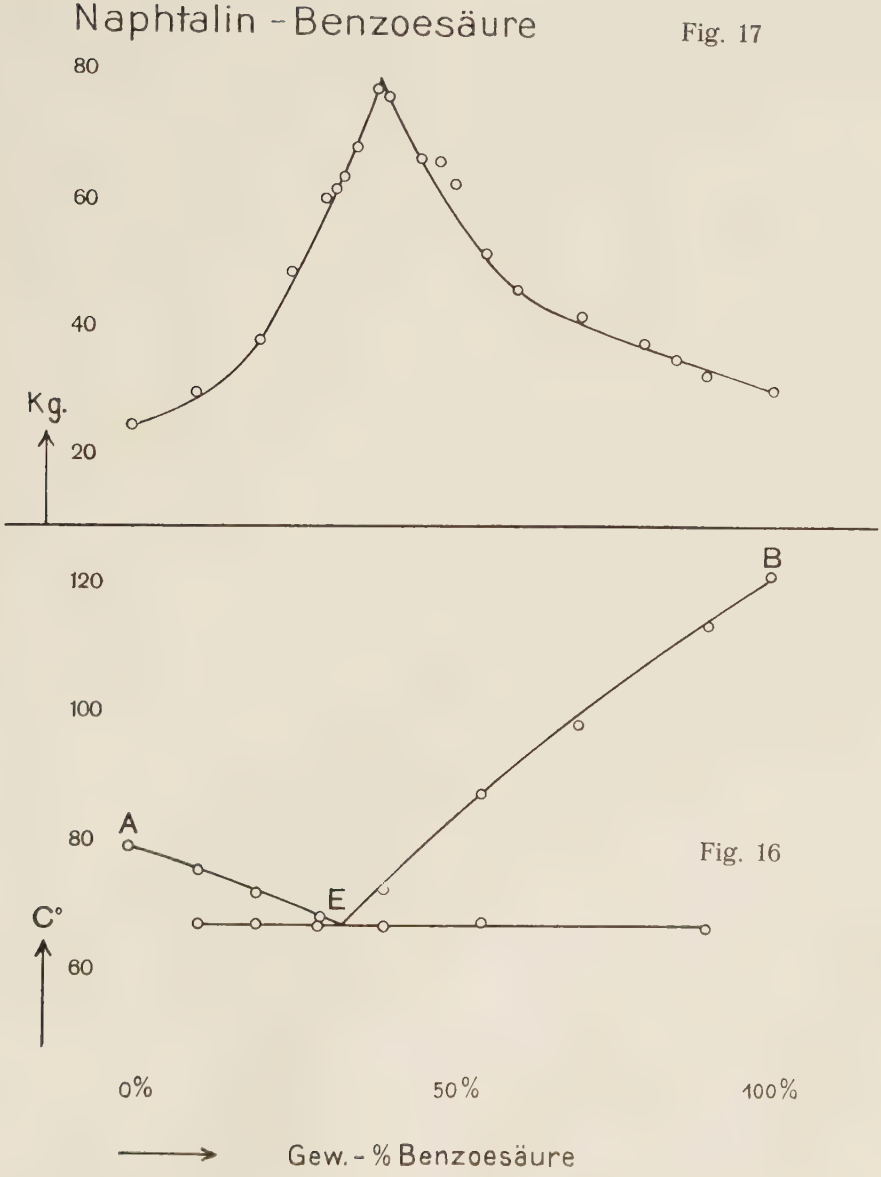

Naphtalin - Benzoesäure
80
60
40
Kg.
20
120
100
80
C°
60
A
E
B
0%
50%
100%
Gew. - % Benzoesäure

Fig. 17

Fig. 16

3. System Naphtalin-Pikrinsäure.

Tabelle 5 (zu Fig. 18)
Schmelzpunktstabelle

Gew.-% Pikrinsäure	t_1^0	t_2^0	Mol-% Pikrinsäure
0	80	—	0
5	79	78	2,9
8	78,5	—	4,6
10	83	78	5,8
20	111	78,5	12,3
30	127	78	19,3
40	140	79	27,1
50	146	80	35,1
60	151	78	45,6
70	148	112	56,6
80	140	114	69,1
90	121,5	115	83,4
94	114	—	89,8
95	116	114	91,4
100	122	—	100

Tabelle 6 (zu Fig. 19)
Druckfestigkeitstabelle

Gew.-% Pikrinsäure	kg./cm²	Mol-% Pikrinsäure
0	26,43	0
5	50,14	2,9
8	62,11	4,6
10	71,33	5,8
15	74,23	9
20	76,80	12,3
22	82,16	13,6
30	86,38	19,3
35	79,96	23,1
40	78,68	27,1
45	78,41	31,4
50	76,82	35,1
55	74,74	40,6
60	75,44	45,6
70	76,82	56,6
75	102,42	62,6
77	109,25	65,2
80	108,81	69,1
85	93,5	75,6
90	78,72	83,4
94	59,72	89,8
95	55,80	91.4
100	22,38	100

Dieses Schmelzdiagramm Fig. 18 zeigt uns ein System mit 2 Eutektika. Aus dem Studium des Diagramms folgt, daß sich längs des Kurvenastes A—E_1 primär Naphtalin ausscheidet; auf dem Kurvenstück E_1—D—E_2 die Verbindung Naphtalin-Pikrinsäure und auf dem Kurvenstück E_2—B primär Pikrinsäure. Die eutektischen Punkte liegen I bei 8 % Pikrinsäure mit einem Schmelzpunkt von 78,5° C. und II bei 94 % Pikrinsäure mit einem Schmelzpunkt von 114° C. Es handelt sich hier also um ein System mit einer Verbindung; Mischkristallbildung zwischen Naphtalin und Pikrinsäure findet nach Rudolfi jedoch nicht statt. Dieses System folgt nach Roozeboom dem Typus Va, da wir im Höchstpunkte der Verbindung eine Teilung vornehmen können und damit zwei Kurven nach dem Typus Va erhalten.

Das Druckfestigkeitsdiagramm Fig. 19 zeigt uns im Kurventeil A—E_1 ein ziemlich steiles Ansteigen von 0—30 % Pikrinsäure, 26,4 kg cm² bis 86,4 kg cm² über das Eutektikum I hinaus in das Gebiet der Verbindung (Kurventeil des Schmelzdiagrammes E_1—D—E_2). Von 30—60 % Pikrinsäure findet ein schwaches Abfallen der Kurve statt, um bei 70 % Pikrinsäure, also noch im Bereich der Verbindung, wieder stark anzusteigen bis 111 kg cm² bei 78 % Pikrinsäure, von hier beginnt ein rasches Absteigen der Kurve durch das Eutektikum II hindurch bis 22,4 kg cm² bei 100 % Pikrinsäure. Die Druckfestigkeiten der Verbindung dieses Systems sind, wie das Diagramm zeigt, bedeutend höher als diejenigen der reinen Komponenten.

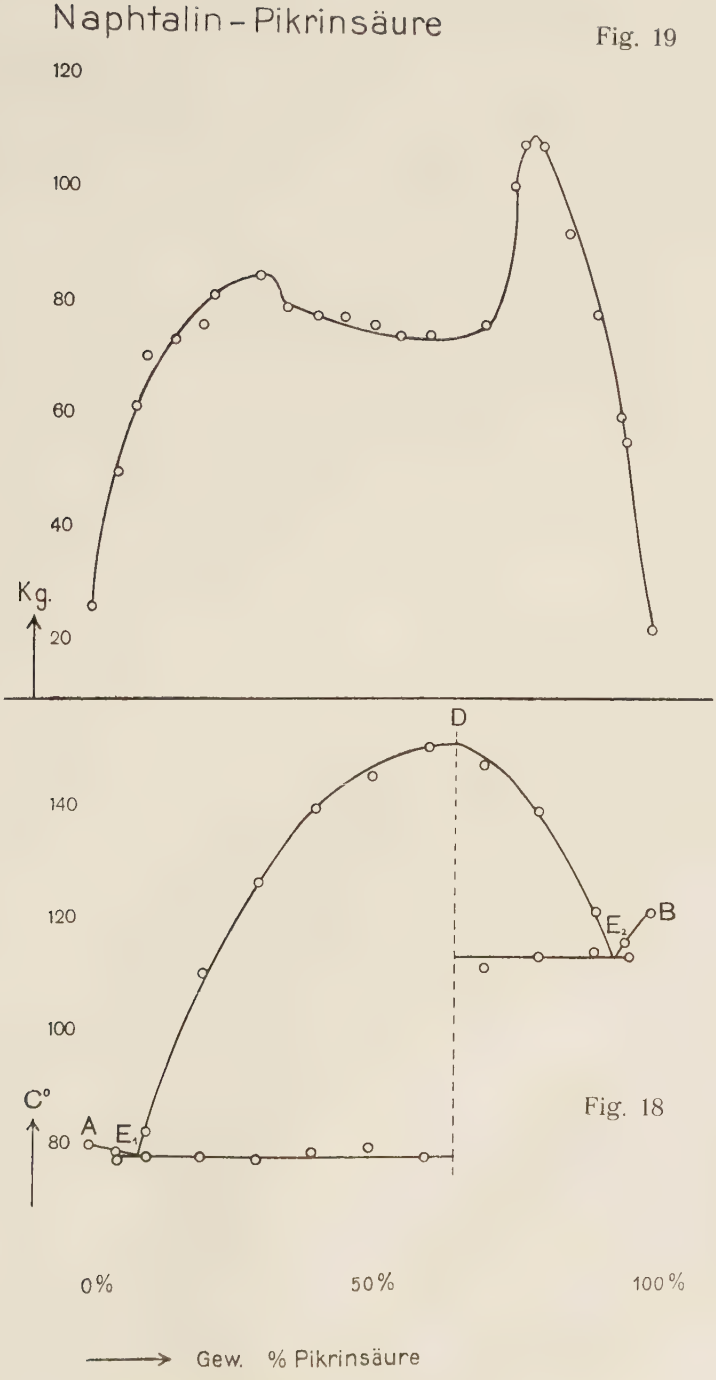

Naphtalin - Pikrinsäure
120
100
80
60
40
Kg.
20
D
140
120
100
C°
80
A
E1
E2
B
0%
50%
100%
Gew. % Pikrinsäure

Fig. 19

Fig. 18

4. System Naphtalin-β-Naphtylamin.

Tabelle 7 (zu Fig. 20)
Schmelzpunktstabelle

Gew.-% β-Naphtylamin	t_1^0	t_2^0	Mol-% β-Naphtylamin
0	80	—	0
10	76	74,5	9
20	75	72,5	18,3
30	72,5	72	27,7
40	76,5	73	37,4
50	82	74	47,2
60	85.5	77	57,3
70	91,5	87	67,6
80	96	92	78,2
90	103,5	100	89
100	111	—	100

Tabelle 8 (zu Fig. 21)
Druckfestigkeitstabelle

Gew.-% β-Naphtylamin	kg./cm²	Mol-% β-Naphtylamin
0	26,43	0
5	32,52	4,5
10	41,92	9
15	47,36	13,6
20	54,18	18,3
25	72,25	23
30	88,76	27,7
35	123,64	32,5
40	50,22	37,4
45	48,78	42,3
50	46,84	47,2
55	44,16	52,2
60	42,73	57,3
65	39,50	62,4
70	31,72	67,6
75	35,46	72,9
80	38,22	78,2
85	41,63	83,5
90	49,78	89
95	57,16	94,4
98	53,74	97,8
100	50,79	100

Aus dem Schmelzdiagramm Fig. 20 dieses Systems, das erstmals von Rudolfi bearbeitet wurde, folgt, daß Naphtalin und β-Naphtylamin eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen miteinander bilden. In diesem System werden die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten durch Zusatz der anderen Komponente erniedrigt. Das Minimum der Schmelztemperatur liegt bei der Konzentration von ca. 32 % β-Naphtylamin und bei einer Temperatur von 72° C. Die Abkühlungskurven aller Konzentrationen, mit Ausnahme der des Minimums, weisen Intervalle auf. Nach Roozeboom Typus III.

Vergleichen wir wiederum die Druckfestigkeitskurve Fig. 21 mit dem Schmelzdiagramm, so sehen wir ein steiles Ansteigen der Festigkeitskurve von 0 % β-Naphtylamin 26,4 kg/cm² bis 35 % β-Naphtylamin 123,6 kg cm², dann ein sehr steiles Abfallen bis 50,2 kg/cm² bei 40 % β-Naphtylamin; von hier weg ein allmähliches Abfallen bis 31,7 kg cm² bei 70 % β-Naphtylamin; von hier beginnt wieder ein Ansteigen der Kurve bis 57,2 kg cm² bei 95 % β-Naphtylamin und dann wieder ein Abfallen bis 50,8 kg/cm² bei 100 % β-Naphtylamin.

Beim Minimum der Schmelztemperatur des Schmelzdiagramms konstatieren wir ein sehr starkes Ansteigen der Druckfestigkeitskurve zu ihrem Maximum. Wir können aus der Festigkeitskurve weiterhin konstatieren, daß von 40 – 90 % β-Naphtylamingehalt der Mischkristallreihe die Druckfestigkeit unter diejenige des reinen β-Naphtylamins fällt.

Naphtalin - β - Naphtylamin

Fig. 21

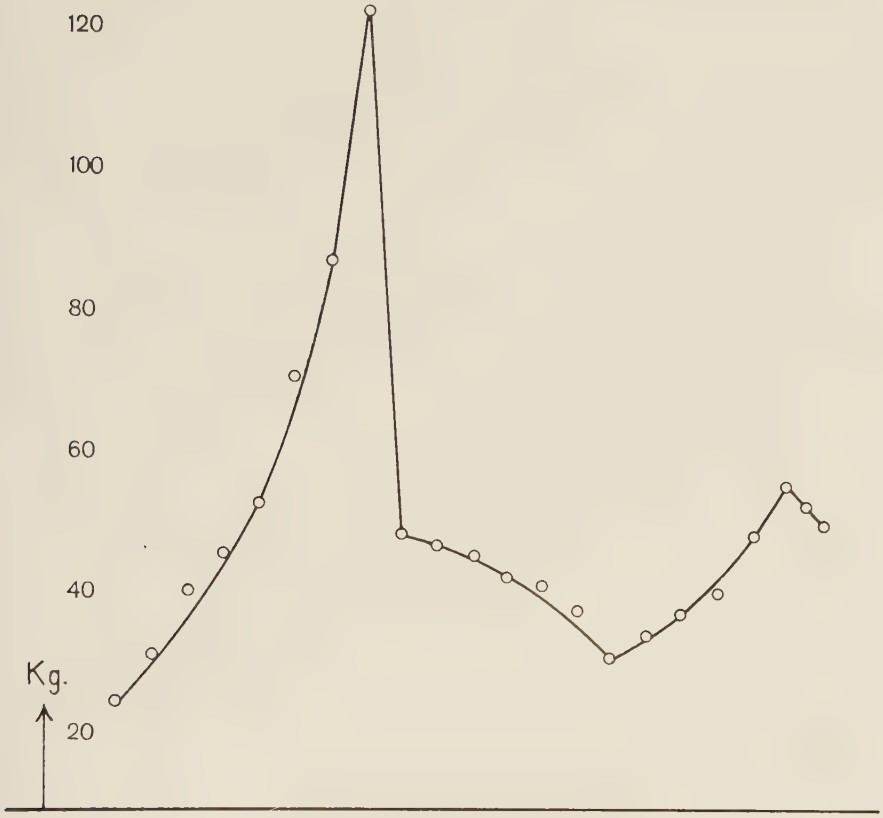


Fig. 20

Vergleich zwischen Metall- und Nichtmetallsystemen.

Nachdem wir nun die Druckfestigkeiten von binären Nichtmetallsystemen festgestellt haben, wollen wir diese Versuchsergebnisse mit binären Metallegierungen vergleichen. Wie M. von Schwarz in seinem Buche „Metallphysik" angibt, können in binären Metallegierungen je nach dem Verhalten der Komponenten zueinander folgende drei Gruppen aufgestellt werden.

1. Bilden die Komponenten ein verhältnismäßig grobkörniges Konglomerat aus den beiden Kristallarten (ist also keine Mischbarkeit vorhanden), so kann die Härte aus der Mischungsregel berechnet werden; nur bei den eutektischen, also sehr feinkörnig aufgebauten Legierungen findet eine wesentliche Härtesteigerung statt, besonders wenn die Geschmeidigkeit der Komponenten eine stark verschiedene ist.
2. In Mischkristallreihen tritt starke Erhöhung der Härte zutage, die bei gleicher Atomkonzentration der Komponenten ein Maximum aufweist, wie dies besonders Kurnakow und seine Mitarbeiter gezeigt haben. (Gold-Silbermischkristalle.)
3. Intermetallische chemische Verbindungen sind in der Regel wesentlich härter als die sie bildenden Komponenten. Diese Härtesteigerung ist umso größer, je heteropolarer die Komponenten sind; nur wenn eine der Komponenten ein Nichtmetall ist, kann die chemische Verbindung auch weicher sein als die weichere der Komponenten.

Die erste Gesetzmäßigkeit für Metallsysteme gilt auch, wie die Druckfestigkeitsergebnisse zeigen, für unsere Nichtmetallsysteme Naphtalin-p-Toluidin und Naphtalin-Benzoesäure. Beide Systeme zeigen nach ihren Schmelzdiagrammen ein Eutektikum und bilden weder Mischkristalle noch Verbindungen. Sowohl bei Naphtalin-p-Toluidin als auch bei Naphtalin-Benzoesäure haben wir bei den eutektischen Mischungen ein sehr starkes Ansteigen der Festigkeiten zu ihrem Maximum. Somit haben wir für Systeme mit einem Eutektikum eine gemeinsame Gesetzmäßigkeit für Metall- und Nichtmetallsysteme.

Die zweite Gesetzmäßigkeit metallischer Mischkristallreihen finden wir teilweise bei unserem Nichtmetallsystem Naphtalin-β-Naphtylamin verwirklicht. Wir haben hier, wie wir früher gesehen haben, ein System vor uns mit einem Minimumpunkt, bei welchem kein Erstarrungsintervall auftritt, wo wir also bei der Abkühlungskurve nur einen Haltepunkt haben wie bei Systemen mit einem Eutektikum. Wie zu erwarten war, haben wir bei diesem tiefsten Punkte des Schmelzdiagramms die größte Druckfestigkeit.

Das Absinken der Druckfestigkeitskurve zwischen 40—90 % β-Naphtylamin unter die Festigkeit der härteren Komponente liegt in der Konstitution der Mischkristalle.

Die dritte Gesetzmäßigkeit betreffend intermetallische chemische Verbindungen können wir auch auf unser Nichtmetallsystem Naphtalin-Pikrinsäure anwenden. Die Druckfestigkeiten der Verbindung sind bedeutend höher als diejenigen der sie bildenden Komponenten.

Nach diesen Vergleichen können wir also feststellen, daß die Gesetzmäßigkeiten über die Härte bezw. Festigkeit der Metallsysteme auch bei Nichtmetallsystemen Gültigkeit haben. Im Anschluß an diese Feststellung ergibt sich die Frage nach der Abhängigkeit dieser Festigkeiten. Und hier gibt uns das Kristallgefüge Aufklärung. Daß wir bei unserem ersten System Naphtalin-p-Toluidin beim Eutektikum die größte Druckfestigkeit finden, geht aus der Festigkeitskurve hervor; daß aber diese Festigkeiten vom Kristallgefüge abhängen, können nachstehende Mikroaufnahmen beweisen.

Bild 7 vermittelt uns einen Einblick in die Lagerung der Kristalle bei einem Gemisch von 40 % Naphtalin-60 % p-Toluidin. Wir sehen große helle Kristalle von Naphtalin zwischen dunklen p-Toluidin-Kristallen, welche zur Sichtbarmachung mit Ferrichlorid braun-schwarz gefärbt wurden, gelagert. Wir haben also ein grob-kristallines Konglomerat aus beiden Kristallarten vor uns.

Bild 8 zeigt uns das Kristallgefüge bei der eutektischen Mischung (30 % Naphtalin-70 % p-Toluidin). Hier sind die Kristalle sehr klein und sehr eng ineinander gelagert; also fein-kristallin aufgebaute Legierung.

Der Unterschied der Druckfestigkeiten dieser beiden Konzentrationen ist analog ihrem Kristallgefüge und zeigt eine sehr große Differenz; während die erste Zusammensetzung (40 % Naphtalin-60 % p-Toluidin) eine Festigkeit von 48,5 kg/cm² aufweist, ergibt letztere (30 % Naphtalin-70 % p-Toluidin) eine solche von 102,2 kg/cm².

Daß wir bei diesen Beispielen ein System vor uns haben, das keine Mischkristalle bildet, sondern ein Konglomerat beider Kristallarten, zeigen im Schmelzdiagramm von 40 % Naphtalin-60 % p-Toluidin die zwei Haltepunkte, welche 10° auseinanderliegen. Wir haben also einen Ueberschuß an Naphtalin-Kristallen, die zuerst auskristallisieren, wie der erste Haltepunkt zeigt, und im flüssigen p-Toluidin wachsen; erst beim zweiten Haltepunkt kristallisiert auch das p-Toluidin, dessen Kristalle nun zwischen denjenigen des Naphtalin heranwachsen. Das Auskristallisieren erfolgt somit trotz Abschrecken wesentlich langsamer und die Naphtalin-Kristalle haben Zeit, sich zu entwickeln; wir haben dadurch große Naphtalin-Kristalle eingebettet in kleinere p-Toluidin-Kristalle.

Bei der eutektischen Mischung hingegen (Bild 8) erstarren beide Kristallarten zugleich; es hat somit keine Komponente Gelegenheit, ihr Kristallwachstum zu fördern, weshalb wir ein enges Gefüge von kleinen Naphtalin- und kleinen p-Toluidin-Kristallen haben. Wir haben im experimentellen Teil mitgeteilt, daß wir alle unsere Schmelzen nach dem Eingießen in die Form abgeschreckt haben, um die Schmelze möglichst rasch zum Erstarren zu bringen. Druckkörper, bei denen wir die Schmelze aus sich selbst erstarren ließen, zeigten viel kleinere Druckfestigkeiten. So zeigt zum Beispiel ein Gußkörper von 30 % Naphtalin-70 % p-Toluidin beim langsamen Erstarren eine Druckfestigkeit von 55,6 kg/cm², während ein gleicher beim Abschrecken eine Druckfestig-

keit von 102,2 kg cm² aufweist; 50 % Naphtalin-50 % p-Toluidin gibt beim langsamen Erstarren eine Druckfestigkeit von 25,2 kg cm², beim Abschrecken hingegen 43,6 kg/cm².

Beim Abschrecken haben wir also beinahe die doppelte Druckfestigkeit wie beim langsamen Erstarrenlassen. Die Ursache dieser Erscheinung liegt im Kristallgefüge. Während sich die Kristalle beim langsamen Erstarren entwickeln können und groß werden, finden sie beim Abschrecken hierfür weniger Zeit und bleiben kleiner, weshalb wir ein engeres Kristallgefüge haben, das uns auch größere Druckfestigkeiten liefert. Ganz deutlich zeigt sich diese Erscheinung, wie eben besprochen,

Bild 7

beim Eutektikum, wo wir ein plötzliches Auskristallisieren beider Komponenten haben. Daß die Festigkeiten von der Vorbehandlung bedingt sind, zeigt auch M. von Schwarz, indem er schreibt:

„Es ist zu bemerken, daß bei den Metallen und Legierungen die Vorbehandlung thermischer und mechanischer Art von großem Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften ist. Durch geeignete Behandlungsweisen können so die doppelten bis dreifachen Werte der Festigkeitszahlen erzielt werden. Ganz allgemein gilt, daß die gezogenen Drähte die größten, die gegossenen metallischen Stoffe die geringsten Festigkeitswerte zeigen. Diese Erscheinungen sind in der Art der Gefügeausbildung begründet, und man kann die Regel anführen, daß feinkörniges, sehniges und eutektisches Gefüge die höchsten Festigkeitswerte ergibt, die aber besonders auch in Mischkristallreihen

aufzufinden sind, die ja atomdisperse, also feinste Verteilung aufweisen. So bedingt der kristalline Charakter der metallischen Stoffe in erster Linie die Festigkeitseigenschaften, wie wir dies bei den Einkristallen schon kurz angedeutet finden."

Hierzu sagt er nämlich: „Die Einkristalle werden bekanntlich zu vielen physikalischen Untersuchungen benützt, weil sie die Richtungsabhängigkeit verschiedener Eigenschaften frei von Störungen zu beobachten gestatten. Viele Eigenschaften konnten überhaupt erst nach der Herstellung größerer Einkristalle gründlich untersucht werden, so z. B. die Festigkeit und Verformbarkeit. Charakteristisch für den E. K. ist seine unendlich große Weichheit, d. h. die Schubspannung ist bei Beginn der Verformung auf allen Gleitflächen 0; sie wächst aber sofort bei der geringsten Beanspruchung."

Bild 8

Im Gegensatz zu diesen Feststellungen bei Einkristallen haben unsere Versuche gezeigt, daß bei der Bestimmung der Druckfestigkeit keine oder nur ganz geringe Dehnung beobachtet wurde. Die Druckkörper behielten ihre Form bei bis zur Festigkeitsgrenze, d. h. bis zur Zerstörung. Solche Körper müssen wir als spröde bezeichnen, denn es wird hierüber folgendes ausgesagt:

„Die Fähigkeit der Kristalle, unter der Einwirkung von Kräften ihre äußere Form zu verändern, ohne daß dadurch der innere Aufbau zerstört wird, nennt man plastische Deformation oder auch Geschmeidigkeit. Diese bleibenden Formänderungen können bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, also weit unterhalb des Schmelzpunktes. Jeder Körper kann größere oder geringere Formänderungen ertragen, ehe er zerstört wird. Außer der materiellen Beschaffenheit, bei Kristallen dem Vermögen der Glei-

tung nach Gleitebenensystemen, ist die Geschwindigkeit der Deformation und die Temperatur von Einfluß. Bei höherer Temperatur wird meist der Widerstand geringer und der Deformationsgrad, die Geschmeidigkeit erhöht. Manche Metalle, zum Beispiel Zink und einzelne Legierungen, besitzen in bestimmten Temperaturgebieten Höchstwerte der Plastizität, während sie oft bei anderen Temperaturen Mindestwerte zeigen, was man als Sprödigkeit bezeichnet. Für die Sprödigkeit selbst haben wir kein Maß, denn sie ist nur Geschmeidigkeit von geringem Betrag."

„Die Formänderungen sind elastische, wenn nach der Einwirkung der Kraft die ursprüngliche Gestalt des deformierten Körpers wieder vollständig erreicht wird, oder bleibende, wenn nach Beendigung der Kraftwirkung eine Formänderung bestehen bleibt. Meist findet hier eine sogenannte ‚elastische Nachwirkung' statt, ausgenommen bei Einkristallprobestücken. Mit jeder bleibenden Formänderung ist bei den Vielkristallaggregaten eine elastische Formänderung verknüpft. Innerhalb der sogenannten ‚Elastizitätsgrenze' und auch darüber hinaus ist die Formänderung bis zur ‚Proportionalitätsgrenze' nach dem Hookeschen Gesetz proportional der aufgewendeten Kraft. Dann aber, bei Erreichung der ‚Streck-', ‚Fließ-' oder ‚Quetschgrenze' findet eine sehr rasche Formänderung statt."

In jedem Kristall können wir mindestens drei Ebenen denken, die Gleitflächen, nach welchen die Verschiebung bei der plastischen Deformation vor sich gehen kann. Nach den Versuchen von O. Lehmann über flüssige Kristalle genügt bei einzelnen Kristallen, wie z. B. bei den ölsauren Salzen, schon deren eigenes Gewicht, um die Deformation hervorzubringen, während bei Kochsalz, Kalkspat und insbesondere bei den Metallkristallen wesentlich größere Kräfte dazu nötig sind.

Ueber das Wesen der plastischen Deformation gab schon deren Entdecker, E. Reusch, die nötigen Erklärungen. Er fand den von ihm benannten Fall der „einfachen Schiebung", wobei unter der Einwirkung einer scherenden Kraft, ein Teil des Kristalls in die Zwillingsstellung umklappt. Erst später fand O. Mügge den einfacheren Fall der Deformation, die sogenannte „Translation", bei welcher die optische Orientierung der Kristallteilchen erhalten bleibt.

Als allgemeine Regel kann man anführen, daß die reinen Metalle die größte Dehnbarkeit besitzen. Die Geschmeidigkeit einer Legierung ist meist geringer wie die der die Legierung zusammensetzenden Metalle.

Leval hatte schon vor langer Zeit erkannt, daß einzelne Legierungsbestandteile die Geschmeidigkeit in hohem Maße herabsetzen. Ein anderer Fall der Beeinflussung der Geschmeidigkeit der Metallegierungen kann dadurch hervorgerufen werden, daß sich die Legierungsbestandteile in „fester Lösung" vorfinden, wodurch wohl die Härte erhöht, die Geschmeidigkeit aber nur wenig vermindert wird. Die Untersuchungen von Kurnakow und seiner Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Härte und damit der Fließdruck bei Metallegierungen, die aus Mischkristallen gebildet werden, immer größer sind als die der Komponenten. Da sich diese Erhöhungen in besonderem Maße bei Legierungen zeigen, die etwa gleich viele Atome der Komponenten enthalten, führt G. Tammann diese Erscheinung auf die erhöhten Anziehungskräfte heteropolarer Atome zurück.

Wenn in binären Legierungsreihen intermetallische chemische Verbindungen auftreten, so wird dadurch zwar die Härte erhöht, die Geschmeidigkeit gleichzeitig aber noch stärker vermindert. Sehr wichtig ist bei allen Deformationen die Berücksichtigung der Deformationsgeschwindigkeit, denn je langsamer man deformiert, desto größer werden die erreichten Formänderungen. Nach G. Tammann ist auf Grund der Raumgitterstruktur der Kristalle die Plastizität in erster Linie davon abhängig, in welcher Weise die Atome das Raumgitter besetzen.

Spielen die eben erwähnten Erscheinungen bei der Festigkeit eine große Rolle, so sind andererseits die Diffusionserscheinungen in bezug auf die Festigkeiten nicht minder wichtig. Wir haben im experimentellen Teil darauf hingewiesen, daß die Druckfestigkeiten durch Lufteinschlüsse im Innern der Druckzylinder stark beeinflußt wurden und daß, um gute Festigkeiten zu erzielen, diese Lufteinschlüsse beseitigt werden mußten. Auch bei den Metallen spielt diese Erscheinung eine große Rolle, denn die Gießbarkeit metallischer Stoffe wird durch die Aufnahme von Gasen im flüssigen Zustande unangenehm beeinflußt, weil bei der Abkühlung die gelösten Gase größtenteils wieder abgegeben werden und die Bildung von Hohlräumen in den Gußstücken veranlassen.

Die Gaslösungen in Metallen führen zur Diffusion im festen Zustande. So wurde schon vor langer Zeit erkannt, daß Eisen, Palladium und Platin bei höheren Temperaturen Wasserstoff durchlassen, wobei anzunehmen ist, daß er gelöst durch das Metall hindurchwandert. Bei konstanter Temperatur ist die Löslichkeit des Wasserstoffes in Metallen proportional der Quadratwurzel des Gasdruckes. Wasserstoff scheint mit Eisen, Nickel und Palladium richtige Legierungen zu bilden, die sich z. B. durch Härtesteigerung auszeichnen.

Das bekannte „Spratzen" des Silbers und Kupfers bei der Erstarrung erklärt sich dadurch, daß Silber besonders Sauerstoff, Kupfer hingegen Schwefeldioxyd abgibt.

Spielen diese Diffusionserscheinungen beim Metallgießen eine große Rolle, so sind sie ganz bestimmt auch bei Nichtmetallen und Verbindungen von großer Bedeutung.

Zusammenfassung.

1. Es wurden folgende 4 Systeme behandelt:
   Naphtalin-p-Toluidin
   Naphtalin-Benzoesäure
   Naphtalin-Pikrinsäure
   Naphtalin-β-Naphtylamin.

2. Diese Zweistoff-Systeme wurden auf ihre Druckfestigkeiten geprüft; dabei wurde festgestellt, daß auch Nichtmetallsysteme wohldefinierte Druckfestigkeiten aufweisen.

3. In Diagrammen ist die Druckfestigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen worden.

4. Die Systeme wurden eingeteilt in solche:
   a) mit einem Eutektikum
   b) mit einer Verbindung
   c) mit ununterbrochener Mischkristallreihe.

5. Es wurde festgestellt,
   a) daß die Systeme mit einem Eutektikum die größte Druckfestigkeit bei der eutektischen Mischung aufweisen,
   und daß die Festigkeiten der beiden reinen Komponenten durch den Zusatz der anderen Komponente erhöht werden;
   b) daß das von uns untersuchte System mit einer Verbindung eine wesentliche Steigerung der Druckfestigkeiten im Gebiete der Verbindung, gegenüber denjenigen der sie bildenden Komponenten, aufweist;
   c) daß ein System mit einer ununterbrochenen Reihe von Mischkristallen beim tiefsten Punkt des Schmelzdiagrammes, also dort, wo kein Abkühlungsintervall stattfindet, die maximale Druckfestigkeit aufweist.

6. Diese Feststellungen lassen die Schlußfolgerung zu, daß die für Metallsysteme geltenden Gesetzmäßigkeiten auch für Nichtmetallsysteme Geltung haben.

7. Es wurde beobachtet, daß die Druckfestigkeiten sehr abhängig sind von den Bedingungen, unter welchen die Druckkörper gegossen werden.

8. Ferner wurde festgestellt, daß die Druckfestigkeit stark beeinflußt wird durch Aufnahme von Gasen in flüssigem Zustande, die in den Gußkörpern zur Bildung von Hohlräumen führt.

Curriculum vitae.

Am 11. Juni 1907 wurde ich, Ernst Leugger, Bürger von Basel, als Sohn des Paul Leugger, Fabrikdirektor, und dessen Gattin Rosa geb. Vokinger, in Ennetmoos (Nidwalden) geboren.

Nach Absolvierung der Primarschule in Liesberg (Berner Jura), wohin mein Vater als technischer Direktor der damaligen Birstaler Portland-Zementfabrik berufen worden war, kam ich als Gymnasiast an das Kollegium nach Stans und erwarb mir nach Uebersiedelung an die technische Abteilung des Kollegiums von Schwyz im Sommer 1929 die Matura.

Im Wintersemester 1929 begann ich in Basel, wohin inzwischen meine Eltern, nach Berufung meines Vaters zum technischen Direktor des Zementwerkes Kleinkems (Baden), übersiedelt waren, mein Hochschulstudium an der Anstalt für anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Nach bestandenem Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie begab ich mich 1933 nach Wien, wo ich unter der Anleitung der Herren Prof. Dr. H. Mark, Prof. Dr. Kailan und Priv.-Doz. A. Müller am I. chemischen Laboratorium der Universität Wien organisch arbeitete und im Juli 1934 das Vorexamen in organischer Chemie bestand.

Im Oktober des gleichen Jahres begann ich an der physikalisch-chemischen Anstalt in Basel unter der damaligen Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli meine Dissertation über „Druckfestigkeit und chemische Konstitution bei aromatischen Zweistoffsystemen".

Seit 1. Mai 1935 bin ich an dieser Anstalt Unterrichts-Assistent für das physikalisch-chemische Praktikum und zugleich als Bibliothekar tätig.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

A. L. Bernoulli †, Fr. Bürki, A. Buxtorf, R. Dörr, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, M. Geiger, J. A. Häfliger, A. Hagenbach, Kailan, W. Kuhn, H. Mark, H. Mohler, A. Müller, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn und L. Zehnder.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Dankbar gedenke ich meines verstorbenen Lehrers, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, der mir die Anregung zur Ausführung der vorliegenden Arbeit gegeben hat.

Ganz besonders aber möchte ich meinem jetzigen Chef und Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kuhn, für seine wertvollen Ratschläge, sowie für sein mir entgegengebrachtes Wohlwollen und Vertrauen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Basel, den 28. Februar 1941.

Ernst Leugger.